Über die Synthese isomerer Ditoluyl-Hydrochinone und neuer Abkömmlinge des Iso-Cumarons.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Ernst Singer
aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1940

1940

Buchdruckerei Max Döres, Erlangen, Rückertstraße 1

1941 № 50

Dekan: Univ.-Prof. Dr. J. Schwemmle
Referent: Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde vom August 1938 bis April 1940 am Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professer Dr. R. Pummerer, sage ich meinen ergebensten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Förderung, die er derselben durch Rat und Tat zuteil werden ließ.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. ing. A. Schöller, Berlin ausgeführt.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Teil:

Ueber isomere Ditoluylhydrochinone und Dixyloylhydrochinone.

A) Einleitung:

1. Ueberblick über die Arbeit von Frl. Deimler: „Ueber isomere Ditoluyhydrochinone“ 9
2. Zusammenfassende Darstellung der Isomeriefrage nach Abschluß der Arbeiten von Frl. Deimler 11

B) Weiterführung der Arbeiten über die isomeren Ditoluylhydrochinone.

I. Theoretischer Teil.

1. Versuche mit Hydrochinondicarbonsäure zur Feststellung evl. Verunreinigungen 13
2. Negative Versuche zur Darstellung von 2,3- und 2,5-Ditoluylhydrochinon 13
3. Uebertragung des Weges von Dischendorfer zur Synthese von 2,3- und 2,5- Dibenzoylhydrochinon auf die Toluylreihe 15
   a) Synthese von 2,5-Ditoluylhydrochinon und Identitätsnachweis mit „gelbem“ Produkt von Frl. Deimler 17
   b) Synthese von 2,3-Ditoluylhydrochinon und Nachweis der Nichtidentität mit „orangem“ Produkt von Frl. Deimler 18
4. Untersuchung der Kondensation von Hydrochinondicarbonsäure mit Xylol im Hinblick auf das Auftreten von Isomeren 20
5. Schlußfolgerungen aus den vorliegenden Versuchsergebnissen bezüglich der Konstitution des „orangen“ Körpers 22
6. Nacharbeiten des von Frl. Deimler durchgeführten oxydativen Abbaus des „orangen“ Körpers . . . 22
7. Formulierung des „orangen“ Körpers als Schlußergebnis 23

II. Experimenteller Teil.

1. Kondensation von p-Methylacetophenon mit Maleïnsäureester 24
2. Darstellung von p,p'-Dimethylbenzoin 25
3. Lineares und angulares p-Benzo-tetramethylphenyldifurfuran 25
4. Ditoluat des 2,5-Ditoluylhydrochinons 26
5. 2,5-Ditoluylhydrochinon 26

Seite

6. Ditoluat des 2,3-Ditoluylhydrochinons 27
7. 2,3-Ditoluylhydrochinon 27
8. Friedel-Crafts'sche Synthese aus Hydrochinondicarbonsäurechlorid-diacetat und Xylol 27

Acetylderivate der entstandenen Produkte . . . 28

II. Teil.

Ueber die Synthese neuer Abkömmlinge des Iso-cumarons.

I. Theoretischer Teil.

2,5-Di-p-tolyl-3,4-chino-furan. 29

1. Darstellungsmethode 29
2. Entstehungsmechanismus 29
3. Aufstellung der Strukturformel in Uebereinstimmung mit seinem chemischen Verhalten 30
4. Zweite Deutung des Entstehungsmechanismus . . . 30
5. Eigenschaften 32

II. Literaturzusammenfassung über Isocumaronderivate . . 32

III. 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan und Derivate.

1. 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan selbst 34
2. Acylderivate (Acetyl- und Benzoylderivate) . . . 35
   a) Darstellung und Eigenschaften.
   b) Konstitution.
   c) Verhalten gegen konz. Schwefelsäure und Alkali.
3. Bromderivate 36
   a) Bromanlagerungsprodukt.
   b) Monobromsubstitutionsprodukt.
   c) Dibromsubstitutionsprodukt.
4. Sonstige Reaktionen 39

Experimenteller Teil.

1. 2,5-Di-p-tolyl-3,4-chino-furan 39
2. 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan 40
3. Benzoylderivat des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furans . . 41
4. Acetylderivat des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furans . . . 41
5. Dibromadditionsprodukt des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furans 42
6. Monobromsubstitutionsprodukt des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furans 43
7. Dibromsubstitutionsprodukt 43

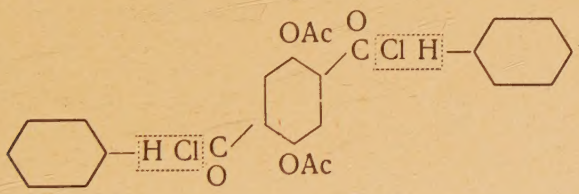
I. Teil.

Ueber isomere Ditoluylhydrochinone und Dixyloylhydrochinone.

Einleitung.

Ueberblick über die Arbeit von Frl. Deimler „Ueber isomere Ditoluylhydrochinone."

Für die Darstellung von Dibenzoylhydrochinon wurde im hiesigen Laboratorium ein Weg beschritten, bei dem das Diacetat des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids unter der Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Benzol kondensiert wird. (R. Pummerer und E. Buchta Ber. 1936, I 1018.)



Es entsteht in normaler Reaktionsweise das 2,5-Dibenzoylhydrochinon und es sind keinerlei sichere Anzeichen dafür da, daß dabei gleichzeitig ein Isomeres entsteht. Anders dagegen sind die Verhältnisse, wenn statt Benzol Toluol in gleicher Weise kondensiert wird. Es entstehen dabei, wie Frl. Deimler (Dissertation Erlangen 1940: „Über zwei isomere Ditoluylhydrochinone") fand, zwei isomere Ditoluylhydrochinone

1. ein gelbes, schwer lösliches Produkt vom Schmelzpunkt 250°
2. ein oranges Produkt vom Schmelzpunkt 183°.

Beide Körper unterscheiden sich nur wenig in Farbe und Löslichkeit, sie geben beide mit wässrigem Alkali tiefrote Lösungen und zeigen Eisenchloridreaktion; die Lösungsfarbe in konzen-

trierter Schwefelsäure ist tiefrot. Arbeitet man bei der Darstellung in überschüssigem Toluol als Lösungsmittel, so ist das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren konstant; es entsteht etwa doppelt soviel an gelbem Körper wie an orangem Körper. Wählt man jedoch Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel, so entsteht nur das gelbe Isomere.

Frl. Deimler versuchte dann die Struktur beider Isomerer aufzuklären. Durch oxydativen Abbau mit alkalischer Permanganatlösung wurde bei beiden Isomeren unter Zerstörung des Hydrochinonrings und Oxydation der Methylgruppen zu Carboxylgruppen Terephthalsäure erhalten und daraus bei beiden Isomeren der Sitz der Methylgruppen in Parastellung zur Carbonylgruppe geschlossen.

Das Vorhandensein der Hydroxylgruppen des Hydrochinons wurde in beiden Verbindungen durch Darstellung der Acetyl- und Toluylsäurederivate bewiesen.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab bei beiden Körpern die Werte für die monomere Substanz.

Dann wurde die Möglichkeit der Wanderung einer ganzen Toluylgruppe unter der Wirkung des Aluminiumchlorids ins Auge gefaßt. Zu diesem Zwecke wurde untersucht, ob sich das Säurechlorid selbst im indifferenten Lösungsmittel — gewählt wurde Schwefelkohlenstoff — unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid umlagert; es trat keine Umlagerung ein, jedoch konnte dieser negative Befund nicht als beweiskräftig angesehen werden, da spätere Versuche, bei denen die Kondensation des Säurechlorids mit Toluol in Schwefelkohlenstoff vorgenommen wurde, zeigten, daß in diesem Lösungsmittel überhaupt nur das eine Isomere entsteht, also von vornherein keine solche Wanderung zu erwarten ist. Von den möglichen Produkten einer Wanderung des Toluylrestes wurde das 2,6-Ditoluylhydrochinon synthetisiert und zwar aus Hydrochinondiacetat und 2 Molekülen p-Toluylsäurechlorid mit Hilfe von Aluminiumchlorid; für die Kondensation mit Benzoylchlorid war schon früher von Dischendorfer bewiesen worden, daß die Substitution tatsächlich in 2,6-Stellung erfolgt. Das erhaltene 2,6-Ditoluyl-Produkt erwies sich als nicht identisch mit einem der beiden Isomeren.

Läßt man Hydrazin im Überschuß auf die beiden Isomeren einwirken, so treten zwei Moleküle von diesem Reagens bei beiden Isomeren ins Molekül ein. Läßt man nur ein Molekül Hydrazin zutreten, so bildet sich jedenfalls auch kein Phthalazin-

ring wie ihn Dischendorfer beim 2,3-Dibenzoylhydrochinon erhalten hatte. Auch besitzt keines der Isomeren die blaurote Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, wie sie Dischendorfer für das 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon angibt.

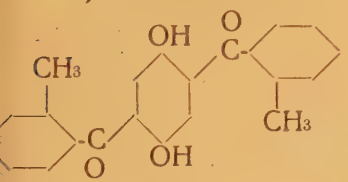
Zum Schluß der Arbeit wird noch auf die Möglichkeiten einer Synthese des 2,3-Ditoluylhydrochinons eingegangen.

Zusammenfassende Darstellung der Isomeriefrage nach Abschluß der Arbeiten von Frl. Deimler.

Die Isomeriemöglichkeiten für die beiden Toluylkörper seien hier nochmals zusammengefaßt.

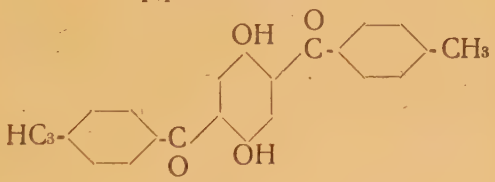
1. Die nächstliegende Möglichkeit ist die, daß die Verknüpfung des Säurechlorids mit Toluol auf Seiten des Toluols das eine Mal in Ortho-, das andere Mal in Parastellung zur Methylgruppe Platz greift. Auf diese Weise könnten theoretisch drei Isomere entstehen:

o,o-Kondensation



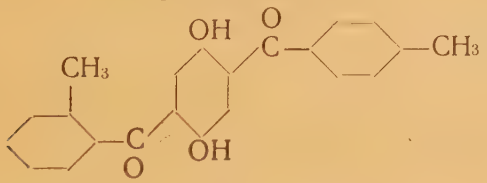
a)

p,p-Kondensation



b)

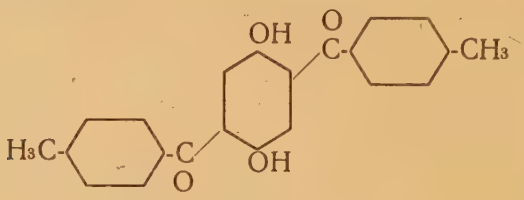
o,p-Kondensation



c)

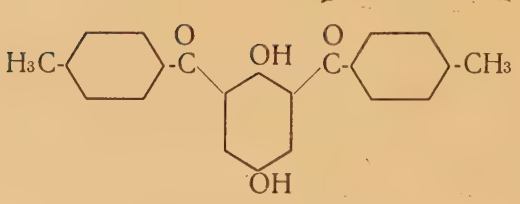
2. Es ist nur eine Stellung, z. B. die Parastellung zur Methylgruppe zur Kondensation bevorzugt und die Isomerie kommt dadurch zustande, daß unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids die ganze Toluylgruppe von der ursprünglichen 5-Stellung in die 3- (oder die 6-Stellung) gewandert ist.

Die 6-Stellung ist durch die Synthese nach Dischendorfer (s. o.) ausgeschlossen:

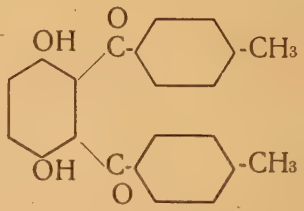


2,5-Ditoluyl-hydrochinon

oder

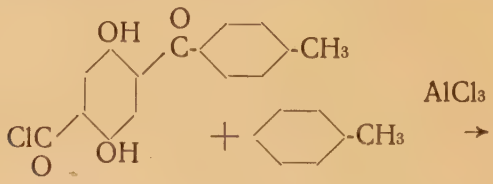


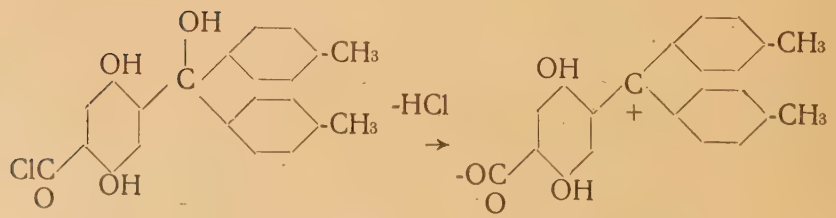
2,6-Ditoluylhydrochinon



2,3-Ditoluyl-hydrochinon

3. Eine dritte, allerdings unwahrscheinliche Möglichkeit würde durch folgende Formelbilder ausgedrückt:





Nachdem Frl. Deimler durch oxydativen Abbau mit alkalischem Kaliumpermanganat bei beiden Isomeren Terephthalsäure und keine Phthalsäure erhalten hatte, schied eine o,o'-Kondensation nach 1a zunächst aus, denn von einem Orthotoluyl-

derivat hätte man erwarten müssen, daß es als Abbauprodukt Phthalsäure liefert.

Die Möglichkeit 3 war als unsymmetrische Reaktionsweise und wegen des Fehlens von Phthalsäure beim oxydativen Abbau nicht näher ins Auge gefaßt worden.

Weiterführung der Arbeiten über die isomeren Ditoluylhydrochinone.

I. Theoretischer Teil.

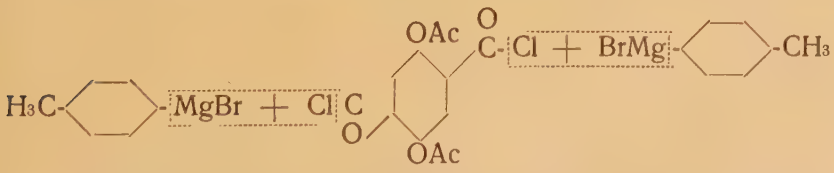
Prüfung der Hydrochinondicarbonsäure auf Reinheit.

In dem Verdacht, vielleicht schon in dem Vorhandensein von Isomeren bei der zur Kondensation als Ausgangsprodukt verwendeten Hydrochinon-2,5-dicarbonsäure der I. G.-Farbenindustrie die Ursache für das spätere Auftreten der beiden isomeren Toluylkörper zu finden, wurde diese einer Untersuchung unterzogen. Eine Abtrennung von Isomeren wurde versucht durch Sublimation im Hochvacuum, durch Umfällen aus viel wässrigem, sehr schwachem Alkali, durch Behandeln mit Alkohol und Aether, aber in allen Fällen fand sich bei den verschiedenen Fraktionen nur Hydrochinon-2,5-dicarbonsäure, sodaß diese als rein anzusehen ist.

Es blieb demnach noch die Synthese des 2,5-Di-p-toluylhydrochinons und des 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons.

Negative Versuche zur Darstellung von 2,5- und 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon.

Zuerst wurde versucht zum 2,5-Körper auf folgendem Weg zu kommen:

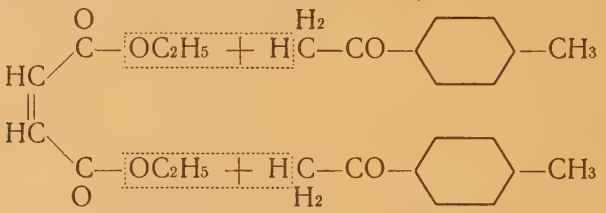


Die Darstellung von p-Bromtoluol aus p-Toluidin nach Sandmeyer und die Darstellung der Grignard-Verbindung daraus verlief glatt, wie die Gehaltsbestimmung der ätherischen Grignard-Lösung durch Titration mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure zeigte, jedoch bleibt bei der Vereinigung derselben mit dem Säurechlorid der

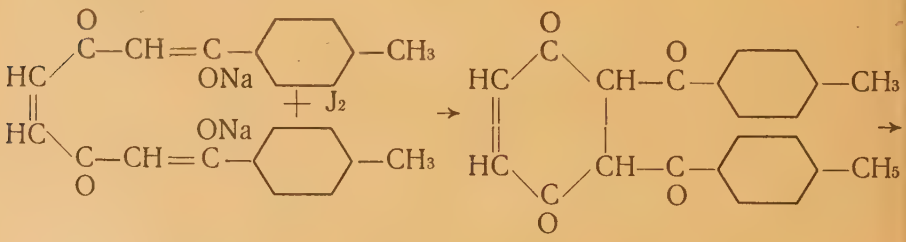
Hydrochinondicarbonsäure jede Reaktion aus, auch in siedendem Benzol und Xylol; Zusatz einer Spur Pyridin zerstört das Säurechlorid. Man erhält zum Schluß das Diacetat des Hydrochinondicarbonsäurechlorids zurück. Offenbar liegt sterische Hinderung durch die zu den chlorierten Carboxylgruppen orthoständigen, acetylierten phenolischen Hydroxylgruppen vor, denn die analoge Synthese aus Terephthalylchlorid und o-Tolylmagnesiumchlorid ist von Clar, John, Hawren ausgeführt worden (Ber. 62, 944, 1929).

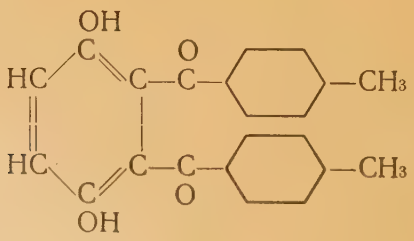
Zur Darstellung des 2,3-Ditoluylhydrochinons wurde folgender Weg versucht:

Kondensation von 1 Mol Maleïnsäureester mit 2 Mol p-Methylacetophenon mittels Natriumamid, wobei die Bedingungen vermieden werden, bei denen Umlagerung in Fumarsäureester zu befürchten ist:



Die Weiterbehandlung mit Jod sollte dann analog der Darstellung von Diacetbernsteinsäureester aus Natriumacetessigester ein Produkt liefern, das sich vermutlich leicht in die gesuchte Substanz umlagert:



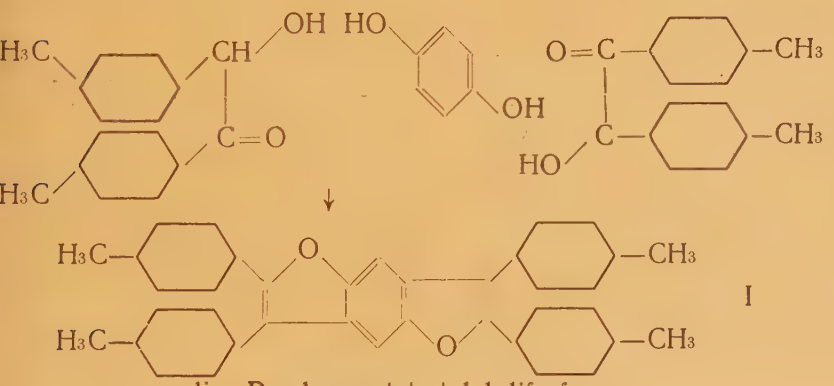


Schon die erste Stufe lieferte kein definiertes Produkt und die Weiterkondensation mit Jod führte auch nicht zu dem gesuchten Körper. Das Jod reagierte überhaupt nicht.

Synthese von 2,5- und 2,3-p-toluyl-hydrochinon.

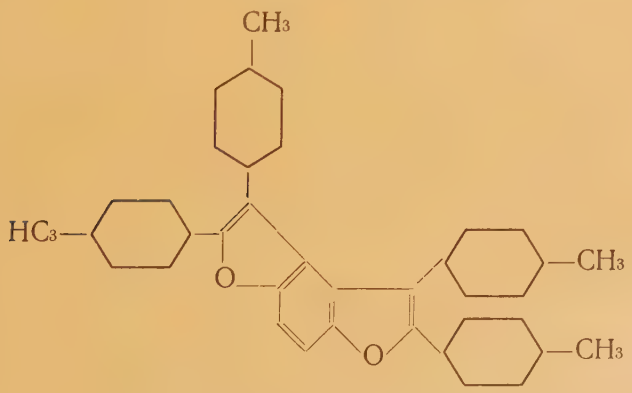
Endlich wurde ein Weg analog dem von Dischendorfer eingeschlagen, der sowohl zum 2,5- als auch zum 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon geführt hatte (Mo. 66, 201; 1935).

Die Kondensation von 1 Mol Hydrochinon mit 2 Mol p,p-Dimethyl-benzoin liefert teils ein lin., teils ein ang. Parabenzo-tetratolyldifurfuran. Die Schwierigkeit liegt in der Trennung der beiden Isomeren.



I

lin. Parabenzo-tetratolyl-difurfuran

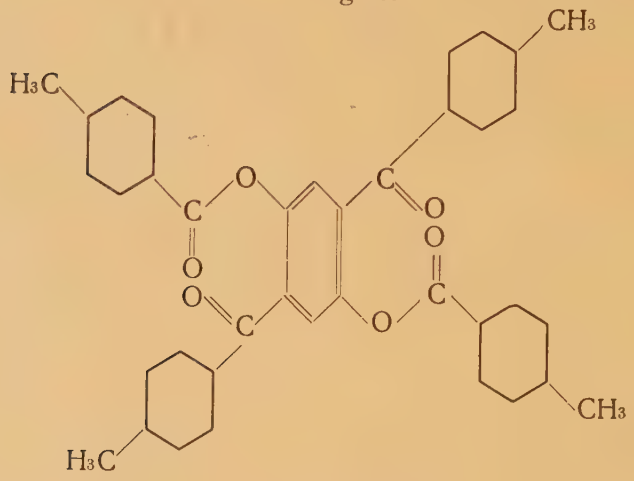


II

ang. Parabenzo-tetratolyl-difurfuran

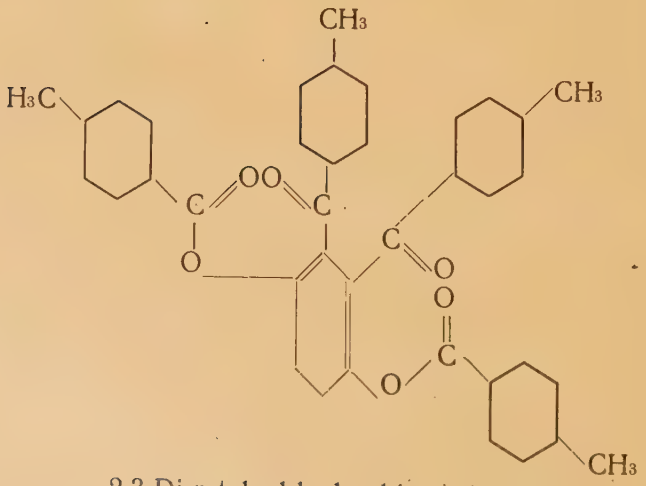
Hierauf folgt Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig (Aufoxydation der Doppelbindungen):

I gibt:



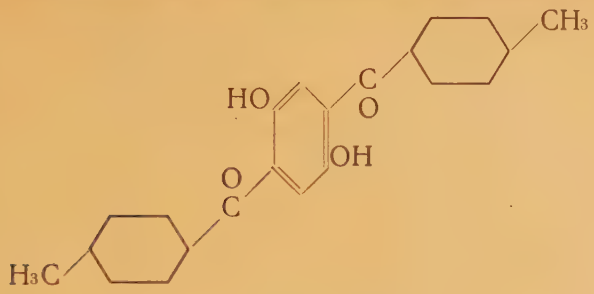
2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon-ditoluat

II gibt:

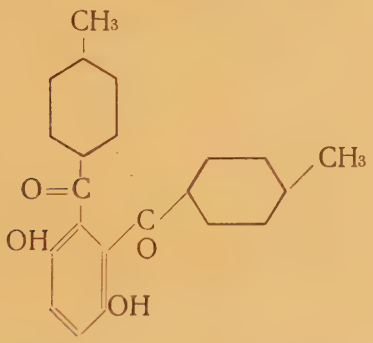


2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon-ditoluat

Durch Abspaltung der Toluylgruppen erhält man:



2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon



2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon

Die wichtigste Aufgabe war die Reindarstellung der beiden Isomeren. Zunächst wurde die Trennung des ang. — und lin. — Körpers auf der ersten Stufe verursacht durch Umkristallisieren. Unter den an sich ihrer Löseeigenschaften wegen in Frage kommenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Pyridin, Xylol, Benzol und Mischung Benzol und Pyridin) wurde das Benzol als am günstigsten ausgewählt, weil Proben nach einmaligem Umkristallisieren des Rohprodukts aus den verschiedenen Lösungsmitteln beim Benzol den höchsten und schärfsten Schmelzpunkt zeigten, also hier offenbar die beste Trennung erreicht wurde.

a) Synthese von 2,5-Ditoluylhydrochinon.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol wurde das schwerer lösliche lineare Isomere rein erhalten (F 308°). Seine Weiterverarbeitung machte keine Schwierigkeiten, denn die bei

der Einwirkung von Chromsäure zu befürchtende Oxydation der vorhandenen Methylgruppen auf der nächsten Stufe unterbleibt, wenn man nicht wie Dischendorfer einen Ueberschnß an Chromsäure anwendet, sondern nur wenig über die theoretisch notwendige Menge. Es wird also zuerst nur die Doppelbindung oxydativ aufgespalten und erst ein Ueberschuß von Oxydationsmittel greift dann die Methylgruppen an. Man kam so zum 2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon (F 250°). Das auf diesem Weg erhaltene Produkt wurde in allen Eigenschaften als identisch mit dem „gelben" Körper von Frl. Deimler nachgewiesen. (Gleiche Kristallform, gleiche Löslickeiten, gleiches Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, Alkali, Eisenchlorid, gleicher Schmelzpunkt.) Auch der Misch-Schmelzpunkt einer Mischung 1:1 zeigt keine Depression. Die Toluate — das eine Mal erhalten als Zwischenprodukt bei dem eben beschrittenen Weg, das andere Mal durch Toluylieren des gelben Körpers von Frl. Deimler — zeigten gleichen Schmelzpunkt (220,5°) und waren auch sonst identisch. Der Misch-Schmelzpunkt zeigt keine Depression.

Damit ist die Konstitution des „gelben" Körpers als 2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon sichergestellt.

b) Synthese von 2,3-Ditoluyl-hydrochinon.

Schwieriger und verlustreicher ist die Arbeit auf diesem Wege zum reinen 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon zu kommen, weil auf allen Stufen das lineare Isomere hartnäckig anhaftet. Aus den benzolischen Mutterlaugen, die aus der ersten und zweiten Umkristallisation des lin. Benzo-difurfurans erhalten worden sind, kann man ein noch durch Isomeres verunreinigtes Produkt vom Schmelzpunkt 242—253° isolieren, das als Ausgangsmaterial dient.

Durch bloßes Umkristallisieren dieses Produkts kommt man nicht zum reinen ang. Benzo-difurfuran; denn die Löslichkeit des an sich schwerer löslichen lin. Körpers wird durch die Anwesenheit des ang. in der Lösung so stark erhöht, daß ein starker Prozentsatz immer erst mit dem ang. zusammen ausfällt und auch die Mutterlauge immer noch einen starken Anteil am lin. Produkt aufweist. Einen evl. vorhandenen Unterschied in der Geschwindigkeit des Auflösens bei den beiden Isomeren zur Trennung auszunützen — indem mit kaltem Lösungsmittel nur ausgezogen oder nur kurz erhitzt und sofort vom Ungelösten abfiltriert wurde — gelang nicht. Beobachtet wurde auch, daß beim langsamen Eindunsten der Lösungen in offenen Schalen die Kristallkrusten in verschiedenen Zonen nach nochmaligem

Umkristallisieren sehr verschiedene und zum Teil scharfe Schmelzpunkte aufweisen, aber die Wiederholung solcher Versuche in größerem Maßstab zeigte, daß die Ausbildung der Zonen viel zu stark von nicht kontrollierbaren äußeren Einflüssen abhängt, als daß man so eine eigentliche Trennung herbeiführen könnte. Ein scharfer Sublimationspunkt der einzelnen Isomeren im Vacuum und somit ein Unterschied, der zur Trennung ausgenützt werden könnte, besteht nicht. Chromatographische Adsorptionsanalyse läßt sich auch nicht ausführen, denn der Unterschied in der Fluoreszenz beider Isomerer unter der Quarzlampe ist nur sehr schwach, auch werden nur sehr geringe Mengen aus Benzol, dem einzigen guten Lösungsmittel, an Aluminiumoxyd adsorbiert.

Die beste Trennung erzielt man, wenn man mit Essigsäureanhydrid in der Hülse unvollständig extrahiert oder noch besser mit geringen Mengen Essigsäureanhydrid oftmals auskocht und vom Ungelösten und dem ersten Kristallisat jedesmal noch heiß abzentrifugiert. Da das lineare das schwerer lösliche der beiden Isomeren ist, bleibt diese Verunreinigung hauptsächlich in den Rückständen und aus den erhaltenen Lösungen kann man reineres angulares Isomeres isolieren. Will man die Reinigung nun nach diesem Prinzip weitertreiben, so macht man die zunächst überraschende Beobachtung, daß von einem gewissen Reinheitsgrad an plötzlich nicht mehr die leichter löslichen, sondern die schwerer löslichen Anteile den schärferen Schmelzpunkt und die größere Reinheit besitzen, sich die Verunreinigung an linearen Isomeren also auf einmal zur Hauptsache im leichter löslichen Anteil befindet. Die Erklärung ist in einer gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung zu sehen. Noch leichter als reines angulares Produkt ist eben eine Mischung mit einem ganz bestimmten, wenn auch geringen Prozentsatz an linearem Körper löslich. Die Reinigung muß also durch dauernde Schmelzpunktskontrolle überwacht werden und im richtigen Augenblick wird dann umgekehrt wie vorher das Kristallisat zur Reindarstellung des angularen Isomeren weiterbenützt und die Mutterlauge verworfen.

Um diese sehr umständliche Reinigungsmethode zu umgehen, wurde ein noch durch Isomeres verunreinigtes Produkt (F 242°—253°) weiter verarbeitet; auf der nächsten Stufe begegnet man jedoch noch den gleichen Schwierigkeiten der Trennung. Erst nach Abspaltung der Toluylgruppen sind die Moleküle so klein geworden, daß die Konstitutionsverschiedenheiten sich stark genug auf die Löslichkeiten auswirken, um eine einfache Trennung durch Umkristallisieren zu ermöglichen. So ist das aus dem linearen

Isomeren erhaltene 2,5-Ditoluyl-hydrochinon in wäßrigem Alkohol und erst recht in Wasser unlöslich, während das aus dem angularen Isomeren erhaltene 2,3-Ditoluyl-hydrochinon in wäßrigem Alkohol sehr leicht und sogar in heißem Wasser noch etwas löslich ist. Aus Alkohol, dem man vorsichtig Wasser zusetzt, gelingt daher eine Trennung auf dieser letzten Stufe mit Leichtigkeit.

Es resultiert endlich das reine 2,3-Ditoluyl-hydrochinon in Form rein schwefelgelber Nädelchen (F 199—201°, wobei die Substanz unter Kohlensäure eingeschmolzen und rasch erhitzt wird, sonst tritt vorher Zersetzung unter Braunfärbung ein). Wasserabspaltung wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt nicht wahrgenommen. Das Produkt ist mit dem „orangen" Körper von Frl. Deimler nicht identisch. Es unterscheidet sich in der Farbe, im Schmelzpunkt (der Misch-Schmelzpunkt zeigt starke Depression). Besonders charakteristisch ist das verschiedene Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure. Während der fragliche Körper von Frl. Deimler sich rein rot löst und nach dem Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt, löst sich der 2,3-Körper tiefblauviolett und nach dem Verdünnen mit Wasser fällt eine neue Substanz aus, die sich vom ursprünglichen 2,3-Körper sofort durch ihre ziegelrote Farbe unterscheidet. Auf diesen neuen Körper wird im II. Teil der Arbeit noch eingegangen.

Somit entfällt die S. 11 unter 2 angegebene Isomeriemöglichkeit zwischen „gelber" und „oranger" Substanz.

Untersuchung der Kondensation von Hydrochinon-dicarbonsäure mit Xylol.

Es wurde nunmehr noch die Kondensation von Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorid-diacetat mit Xylol nach Friedel-Crafts untersucht um festzustellen, ob auch hier Isomere analog den Ditoluyl-hydrochinonen auftreten. Die Darstellung von Dixyloyl-hydrochinon wurde ganz analog dem für die Darstellung von Dibenzoyl- und Ditoluyl-hydrochinon beschrittenen Weg durchgeführt. Während bei den meisten Ansätzen ein orangefarbener Körper vom Schmelzpunkt 185° in guter Ausbeute erhalten wurde, trat einmal in schlechter Ausbeute ein gelber Körper auf, der aus Eisessig umkristallisierbar war, aber viel schwerer in diesem Lösungsmittel löslich ist als der normale. Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch und ist wegen vorheriger Zersetzung nicht genau feststellbar (etwa 310°).

Vergleich zwischen dem orangen und gelben Körper:

	oranger Körper	gelber Körper
Schmelzpunkt	185°	ca. 310°
Löslichkeit in		
Aether	mäßig leicht	schwer
Eisessig	heiß leicht kalt schwer	heiß schwer kalt sehr schwer
Ligroin	ziemlich leicht	heiß ziemlich schwer kalt sehr schwer
Benzol	sehr leicht	leicht
Chlorbenzol	sehr leicht	sehr leicht
Xylol	sehr leicht	kalt mäßig leicht heiß leicht
Alkohol	kalt schwer heiß ziemlich leicht	schwer
konz. Schwefelsäure	blutrot wird nach Erwärmen gelbbraun mit grüner Fluoreszenz	
Chloroform	sehr leicht	sehr leicht
Schwefelkohlenstoff	sehr leicht	sehr leicht
Alkali	blutrote Lösung	löst sich nicht in kalter 15%iger Lauge, erst nach Kochen schwachviolette Lösung, größter Teil bleibt ungelöst.
Eisenchloridreaktion in Alkohol	sofort olivbraun, wenig charakteristisch	nicht vorhanden

Es besteht kein Zweifel, daß der orange Körper das normale m-Dixyloyl-hydrochinon ist.

Trotz vielmaliger Wiederholung der Darstellung mit allen Variationen der Bedingungen nach Temperatur, Menge des Aluminiumchlorids, Feuchtigkeitsgehalt, Menge des Xylols, Dauer der Einwirkung, Variation des Reaktionsmediums (Schwefelkohlenstoff), wurde der gelbe Körper nicht wieder erhalten. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab den Wert 361 (Theorie 374) für die monomere Substanz. Die Analyse stimmte ungefähr auf ein isomeres Dixyloylhydrochinon. Ein weißes Acetylderivat wird gebildet. Falls dieses gelbe Produkt überhaupt als isomeres Dixyloylhydrochinon angesprochen werden kann, so ist es doch mit den beim Toluol auftretenden Isomeren auf keinen Fall in eine Reihe zu stellen, denn es verdankt sein

Entstehen undefinierten Sonderumständen, läßt sich also nicht als reguläres Reaktionsprodukt auffassen, wie das bei den Toluylisomeren der Fall ist, und vor allem ist sein Verhalten gegen Alkali und Eisenchlorid völlig andersartig.

Schlußfolgerungen bezüglich der Konstitution des „orangen" Körpers.

Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen lassen sich nunmehr für die Isomeriefrage folgende Schlüsse ziehen:

Für eine Isomerie nach 1 b, c, S. 7 spricht:

1. die durchaus normale und zu erwartende Bildung dieser Isomeren bei der Synthese mit Aluminiumchlorid,
2. die so ähnlichen Eigenschaften beider Körper, die eine weitergehende Verschiedenheit im Bau unwahrscheinlich erscheinen lassen,
3. das Auftreten von Isomeren gerade bei der Kondensation mit Toluol, nicht dagegen mit Benzol und Xylol. Theoretisch ist nämlich diese Art von Isomerie nach 1 nur beim Toluol möglich.
4. Endlich würde für die Deutung des orangen Körpers als Di-o-toluylderivat oder auch o-p-Toluylderivat die allgemeine Erfahrung sprechen, daß o-ständige Methylgruppen stärker farbvertiefend wirken als p-ständige (das in seiner Konstitution bewiesene Di-p-derivat ist nur gelb).

Gegen die Isomere nach 1 a, b spricht die Tatsache, daß beim oxydativen Abbau nur Terephthalsäure, und nicht wie man für das o,o-Derivat erwarten müßte, Phthalsäure auftritt.

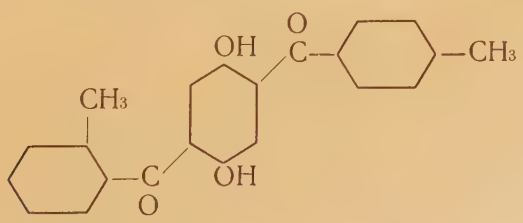
Nacharbeiten des von Frl. Deimler durchgeführten Abbau des „orangen" Körpers.

Wegen seiner entscheidenden Bedeutung wurde deshalb der Abbau, den Frl. Deimler schon durchgeführt hatte, unter Variation der Bedingungen nochmals wiederholt. Durch Kontrollversuche mit Phthalsäure und Terephthalsäure selbst war gezeigt worden, daß die gewählten Bedingungen und Arbeitsweisen entstandene geringe Mengen Phthalsäure hätten finden lassen müssen. Der Befund von Frl. Deimler kann nur voll bestätigt werden. Wohl tritt bei nicht vollständiger Oxydation in der Kälte ein Körper auf, der nach der Schmelze mit Resorcin (mit Spur konz.

Schwefelsäure) bei 160° für 3 Minuten eine stark grünfluoreszierende Lösung in Alkali gibt, jedoch wird diese Reaktion außer von Phthalsäure auch von manchen anderen Körpern gegeben. (Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl. S. 414.) Die bei Meyer auch noch angegebene Einschränkung für die Bewertung der Fluoresceïnreaktion als Nachweis von Phthalsäure, daß nämlich schon Resorcin allein diese Reaktion zeigen könne, ist nicht anzuerkennen. Wohl tritt bisweilen bei Resorcin allein eine rote Lösung auf, die stark fluoresciert, beobachtet man jedoch diese Fluoreszenz senkrecht zu einem durch die Lösung fallenden ausgeblendeten Lichtstrahl Tageslicht, so ist diese immer bläulich bis violett, während die des Fluoresceïns selbst smaragdgrün ist.) Phthalsäure hätte sich durch Auskochen mit Wasser oder durch Sublimation aus dem Produkt unvollständiger Oxydation abtrennen lassen müssen. Statt dessen erhält man beim Auskochen mit Wasser ein undefiniertes Oel, bei der Sublimation unter der für Phthalsäureanhydrid angegebenen Sublimationstemperatur von 231° weiße Kristalle, die weder die Fluoresceïnreaktion geben, noch die für Phthalsäureanhydrid geforderte schiefe Auslöschung (8°) zeigten. Es handelt sich vermutlich um p-Toluylsäure. Oxydiert man energischer weiter, so erhält man aus diesem Zwischenprodukt Terephthalsäure, die die Fluoresceïnreaktion nicht mehr gibt. Phthalsäure ist, wie ein Kontrollversuch zeigte, auch unter diesen energischen Bedingungen beständig. Phthalsäure findet sich also nicht als Abbauprodukt. Möglicherweise wird die o-methylierte Molekülhälfte bei der Oxydation zerstört, wie es auch bei der Oxydation von o-Xylol vorkommen kann.

Formulierung des „orangen“ Körpers als Schlußergebnis.

Das Auftreten von Terephthalsäure als Abbauprodukt beweist, daß auch im orangen Isomeren noch die p-Toluylgruppierung vorhanden ist. Da im übrigen alles mit Ausnahme des Fehlens von Phthalsäure im Abbauprodukt für das Vorliegen einer Isomerie nach 1 b, c spricht, muß man dem orangen Körper die Formulierung nach 1 c zuschreiben:



Diese Form gewinnt noch an Wahrscheinlichkeit gegenüber der Di-o-form, wenn man bedenkt, daß bei der Bildung die Verknüpfung in p-Stellung zur Methylgruppe des Toluols offenbar stark begünstigt ist und die in o-Stellung viel weniger leicht auftritt. Daß dann aber die an sich seltenere o-Verknüpfung zweimal beim gleichen Molekül Hydrochinondicarbonsäurechlorid, also die Bildung von Di-o-toluylderivat stattfindet, besitzt nur noch sehr geringe Wahrscheinlichkeit.

II. Experimenteller Teil.

Kondensation von p-Methylacetophenon mit Maleïnsäureester.

Die Darstellung von p-Methylacetophenon ging glatt nach Adams (Am. Chem. Soc. 46, 1889 (1924)) aus Toluol (etwa 250 ccm), 1,1 Mol Aluminiumchlorid und 0,5 Mol Essigsäureanhydrid. Nachdem in einem Kontrollversuch gezeigt war, daß in ätherischer Lösung Natriumamid auch nach mehreren Tagen Maleïnsäureester nicht verändert, (die Identifizierung des Maleïnsäureesters geschah, indem mit methylalkoholischem Kali verseift und die Maleïnsäure selbst dann identifiziert wurde), wurde die Esterkondensation folgendermaßen durchgeführt:

Zu 27,0 g (2/10 Mol) p-Methylacetophenon in 50 ccm Aether wurde 15,6 g (4/10 Mol) Natriumamid gegeben und dann unter Kühlung 17,2 g (1/10 Mol) frisch destilierter Maleïnsäurediäthylester in ätherischer Lösung zugetropft. Nach mehrtägigem Stehen wurde zuletzt auf dem Wasserbad kurz erwärmt. Der Kolbeninhalt war dann zu einem gelben Kristallbrei erstarrt, der mit Aether gewaschen wurde, um nicht umgesetzte Ausgangsprodukte zu entfernen. Dieses Natriumsalz ist in Aether und sonstgen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen in Wasser und Alkohol sehr leicht. Bei vorsichtigem Ansäuern der Lösung mit Essigsäure erhält man mit Eisentrichlorid die typische Enolreaktion und mit Kupferacetat eine grüne Fällung von Kupfersalz. Bei starkem Ansäuern fällt ein gelbbraunes Oel, das sich aber weder durch Destillation im Vacuum noch über das Kupfersalz reinigen und genau definieren läßt. Benützt man das rohe auf diesem Weg erhaltene Natriumsalz zur Weiterbehandlung mit Jod, so tritt die gewünschte Reaktion nicht ein. Jod reagiert überhaupt nicht.

Darstellung von p,p'-Dimethylbenzoin.

100 g p-Tolylaldehyd (Th. Schuchardt) in 200 ccm Alkohol wird mit 20 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von etwa 200 ccm Wasser scheidet sich ein Oel in feinen Tröpfchen aus, das nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank kristallin erstarrt. Das p-Toluoin wird von wäßrigem Alkohol und einem noch nicht erstarrten roten Oel abfiltriert und mit wenig kaltem Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute 28 g eines gelben Produktes. Nach längerem Stehen scheiden sich aus dem rotem Oel noch weitere 5 g ab, sodaß die Ausbeute 33% beträgt. Die Ausbeute läßt sich verbessern, wenn man das rote Oel zum nächsten Ansatz mitverwendet.

Darstellung von lin. und ang. Para-benzo-tetra-tolyl-difurfuran.

Es wurde im wesentlichen nach der von Dischendorfer benutzten Vorschrift (Mo 66, 201; 1935) gearbeitet.

33 g Toluoin und 16,5 g Hydrochinon fein vermischt werden mit der noch warmen Mischung aus 100 g 96%iger Schwefelsäure und 31 g Wasser verrührt und das Ganze 15 Minuten lang auf 150° erhitzt. Es entsteht ein blaugrüner Brei über der Schwefelsäure. Nach einigem Abkühlen gibt man noch Wasser zu und gießt die Schwefelsäure von der in der Kälte festen und spröden Masse ab. Nun wird fein gepulvert, mit Alkohol gewaschen und noch etwa ½ Stunde mit 200 ccm Alkohol am Rückfluß gekocht und heiß von der blauen Lösung abfiltriert. Man erhält so 19 g hellblaues Pulver vom Schmelzpunkt 255—285°. Durch Umkristallisieren aus etwa 500 ccm Benzol gewinnt man daraus reines lin. Produkt in Gestalt schwach grünstichiger Kristalle. Der Zusatz von einer Spur festem Natriumsulfit verbessert die Reinheit des Produkts. Unter dem Mikroskop sieht man einheitliche rechteckige Stäbchen mit gerader Auslöschung. F 308°. Die Löslichkeiten sind dieselben, wie sie für das Produkt ohne Methylgruppen von Dischendorfer angegeben werden, auch die stark blauviolette Fluoreszenz in Lösung ist dieselbe.

Die beiden ersten bei der Umkristallisierung des Rohprodukts (F 255—285°) anfallenden Mutterlaugen werden eingedampft, der Rückstand mit heißem Alkohol gewaschen und darauf nach dem im theoretischen Teil angegebenen Prinzip mit Essigsäureanhydrid gereinigt. Zuletzt wurde noch in wenig Benzol mit Tierkohle gekocht und die abfiltrierte Lösung mit etwa der doppelten Menge

Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen fällt dann das ang. Produkt aus. Auch dieses Produkt ist ganz schwach grüngelb. Man sieht unter dem Mikroskop rechteckige und rautenförmige Blättchen und Stäbchen, die gerade auslöschen. F 243—245°. Der Schmelzpunkt ändert sich durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht mehr. Es ist in sämtlichen Lösungsmitteln leichter löslich als das lin. Produkt. Die Lösungen fluorescieren stark blauviolett.

Ditoluat des 2,5-Ditoluyl-hydrochinons.

2 g lin. Para-benzo-tetratolyl-difurfuran wird mit 150 ccm Eisessig erhitzt. Dabei löst sich nur der geringste Teil. Dann wird in die siedende Suspension portionsweise 1,1 g Chromsäureanhydrid gegeben. Jedesmal tritt lebhaftes Aufsieden ein und die Lösung wird dunkelgrün. Ist das Eintragen beendet, kocht man noch 5 Minuten und gießt die heiße Lösung in etwa 400 ccm heißes Wasser. Der ausfallende, erst flockige Niederschlag ballt sich beim Erhitzen zusammen zu weichen, später harten und spröden Klumpen, von denen abgegossen wird. Nachdem Pulvern wird mit Wasser gewaschen. Zur Weiterverarbeitung ist dieses fast weiße Produkt rein genug. Um zum reinen Körper zu kommen, wird aus Ligroin, besser noch aus Eisessig umkristallisiert. Es resultieren weiße, schön ausgebildete rhombische Schüppchen mit gerader Auslöschung, Schmelzpunkt 220,5°. In Alkohol und Petroläther ist die Substanz schwer löslich, sehr leicht dagegen in kaltem Benzol. Aus der benzolischen Lösung kann man durch Zugabe von Petroläther oder Alkohol die Substanz langsam wieder ausfällen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2,5-Ditoluyl-hydrochinon.

Aus seinem Ditoluat erhält man diesen Körper: erstens durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure; die entstandene tiefrote Lösung gießt man in kaltes Wasser, dann fällt die Substanz in braunen Flocken; zweitens durch Verseifung mit 10%igem methylalkoholischem Kali; beim Erwärmen tritt Lösung unter Tiefrotfärbung ein und auf Zusatz von verdünnter (30%iger) Essigsäure kristallisiert die Substanz langsam aus. Das Umkristallisieren erfolgt aus Eisessig. F 250°.

Ditoluat des 2,3-Ditoluyl-hydrochinons.

Die Oxydation des ang. Körpers erfolgt genau so, wie die des lin. Körpers. Die Umkristallisation erfolgt aus Eisessig oder besser aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser zur heißen Lösung. Man erhält weiße, wetzsteinförmige Nädelchen, die oft zu dichten, wolligen Drusen vereinigt sind. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Aether, Petroläther, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Alkohol, leicht in Pyridin, Benzol, Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblauviolett. F 194° unter vorherigem Sintern.

2,3-Ditoluyl-hydrochinon.

1 g seines Ditoluats wird mit 30 ccm 5%igem methylalkoholischem Kali 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung. Zugabe einer Spur Natriumsulfit ist günstig, da es die Bildung brauner Nebenprodukte einschränkt. Dann wird mit 30%iger Essigsäure bis zum Umschlag der Lösung nach gelb versetzt. Es fällt ein schmutziggelbes Produkt nach längerer Zeit vollständig aus. Dieses wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung filtriert und mit Kohle gereinigt. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf das vierfache Volumen tritt zunächst nur eine Trübung auf, nach längerem Stehen bilden sich schöne hellgelbe Nädelchen aus von 2,3-Ditoluyl-hydrochinon. Nach dem Auskochen mit Wasser zum Entfernen von p-Toluylsäure wird aus verdünntem Alkohol zur Reinigung umkristallisiert. Die Ausbeute ist schlecht. Schwefelgelbe Nädelchen mit gerader Auslöschung, die unter CO_2 eingeschmolzen und rasch erhitzt bei 199—201° schmelzen. Mit wäßrigen Alkalien entstehen tiefrote Lösungen, in konz. Schwefelsäure eine tiefblauviolette Lösung. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in heißem Wasser etwas.

5,057 mg Subs.: 14,155 mg CO_2, 2,380 mg H_2O
$C_{22}H_{18}O_4$, Ber. C 76,28% H 5,24%
Gef. C 76,53% H 5.27%

Di-m-xyloyl-hydrochinon.

Es wurde verfahren nach Pummerer und Buchta (Be 1936 I 1018). Für die letzte Stufe der Xyloylierung erwies sich folgende Arbeitsweise als am günstigsten: Zu 4 g Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorid-diacetat und 20 ccm m-Xylol gibt man 7 g (dop-

pelte theoretische Menge) feingepulvertes und frisch sublimiertes Aluminiumchlorid und rührt dann unter Feuchtigkeitsausschluß ½ Stunde in der Kälte. Es tritt zunächst Klumpenbildung ein, dann hellt sich die Farbe nach rot auf und die HCl-Entwicklung beginnt. Hierauf wird eine weitere halbe Stunde auf siedendem Wasserbad weitergerührt. Dann hört die HCl-Bildung auf und die Farbe hat sich nach braun vertieft. Nach dem Abkühlen wird in verdünnte Salzsäure gegossen und über Nacht im Eisschrank stehen lassen, am Morgen von ausgefallenem Produkt abfiltriert und die Xylolschicht eingedampft. Ausbeute an Rohprodukt etwa 70% der Theorie. Zum Umkristallisieren eignen sich Eisessig, Pyridin, Alkohol. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man ein reines, orangefarbenes Produkt F 185°. Die rautenförmigen, großen Blättchen zeigen gerade Auslöschung.

Theorie für $C_{24}H_{22}O_4$: C 76,99% H 5,92%
Analyse für Orange Substanz: C 77,06% H 6,03%
Analyse für unbekannte Gelbe Substanz:
4,600 mg Subst. 13,054 mg CO_2 2,662 mg H_2O
Gef. C 77,39% H 6,48%
4,821 mg Subst. 13,680 mg CO_2 2,793 mg H_2O
Gef. C 77,39% H 6,48%

Die Acetylderivate wurden von beiden Körpern hergestellt durch Suspendieren in Essigsäureanhydrid und Zugabe einer Spur konz. Schwefelsäure. Nach schwachem Erwärmen tritt Reaktion ein, beim Versetzen mit Wasser fallen die Derivate aus. Das Derivat des orangen Körpers (nach Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid und Xylol) vom Schmelzpunkt 181° bildet weiße sechseckige oder rautenförmige Blättchen. Das Derivat des unbekannten gelben Körpers liefert ein weißes Derivat in Form rasierpinselartiger Büschel. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht erhalten werden.

II. Teil.

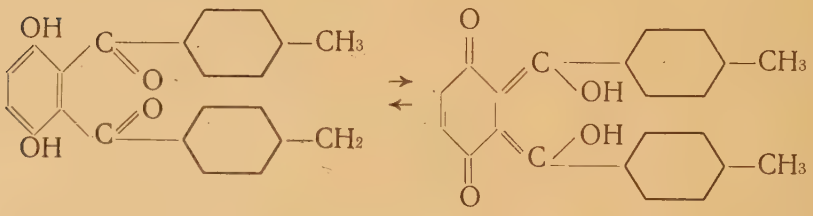
Ueber die Synthese neuer Abkömmlinge des Iso-cumarons.

I. Theoretischer Teil.

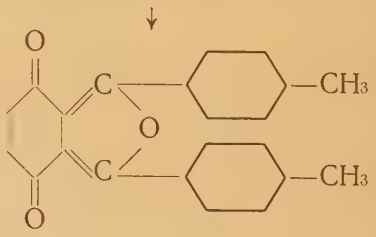
2,5-Di-p-tolyl-3,4-chino-furan.

Der oben bei dem Verhalten von 2,3-Ditoluyl-hydrochinon gegen konz. Schwefelsäure erwähnte neue ziegelrote Körper (F 192,5°) entsteht also, wenn man 2,3-Ditoluyl-hydrochinon mit konz. oder 80%iger Schwefelsäure behandelt. Er war schon aufgetreten, als die Abspaltung der Toluylgruppen bei dem letzten Schritt der Darstellung von 2,3-Ditoluyl-hydrochinon statt mit methylalkolischer Kalilauge mit konz. Schwefelsäure vorgenommen wurde, um die auftretende starke Verharzung durch alkoholisches Kali zu vermeiden. Zunächst war er auch für das 2,3-Produkt selbst gehalten worden, bis sich zeigte, daß zwei unbedingt für das 2,3-Ditoluyl-hydrochinon zu fordernde Reaktionen ausblieben: die Löslichkeit in wäßrigem Alkali und die Eisenchloridreaktion in mäßrigem oder alkoholischem Medium. Die Analyse zeigte dann, daß ihm eine um genau 1 H_2O ärmere Bruttoformel zukommt. Es ist klar, daß die Wasserabspaltung durch die nur beim 2,3-Ditoluyl-hydrochinon einander räumlich naheliegenden >C=O-Gruppen bedingt ist, denn 2,5-Ditoluyl-hydrochion, bei dem also die >C=O-Gruppen auseinander liegen, spaltet in konz. Schwefelsäure kein Wasser ab und kommt aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder heraus. Die Besonderheit des 2,3-Körpers und der nur hier stattfindende Uebergang in ein anderes System deutet sich übrigens schon durch seine tiefblaurote Färbung in konz. Schwefelsäure an, im Gegensatz zur roten Lösungsfarbe vom 2,5- und 2,6-Körper.

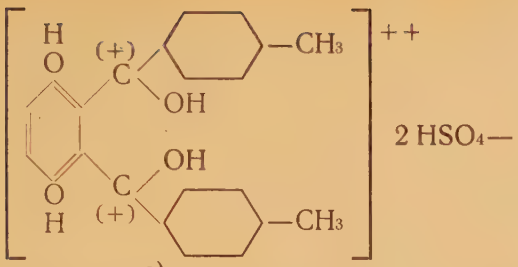
Es liegt geradezu ein 1,4-Diketon in dem 2,3-Ditoluyl-hydrochinon vor, wenn man einmal von dem angebauten Hydrochinonring absieht. Dieses geht bekanntlich leicht in das Furanringsystem über. Auch in unserm Fall findet die Bildung eines Furanringes statt. Während die Furanbildung aus 1,4-Diketon über eine normale Enolisierung verläuft, muß hier jedoch das angegliederte Hydrochinon zum chinoiden System umgebaut werden, um zu einem dem Di-enol analogen Zwischenprodukt zu gelangen. Dieser Uebergang vollzieht sich mit großer Leichtigkeit. Im Endergebnis könnte man auch von einer Dehydrierung des Hydrochinons zum Zweck der Hydrierung der beiden Carbonylgruppen im gleichen Molekül sprechen.



In der konz. Schwefelsäure tritt dann sofort Wasserabspaltung und Bildung des Furanringes ein:

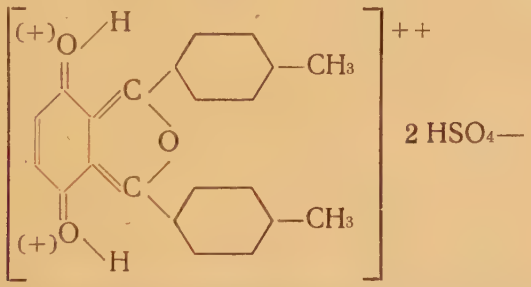


Den entstehenden Körper kann man als Dichinoyl-derivat ansprechen, denn es sind in ihm p- und o-Chinonsystem vereinigt. Er ist also kein Hydrochinon mehr und es müssen in ihm die Eigenschaften des Hydrochinons, wie Löslichkeit in wäßrigem Alkali und Eisenchloridreaktion verschwunden sein, was — wie anfangs erwähnt — ja auch tatsächlich der Fall ist. Eine andere Deutung des Entstehungsmechanismus dieses Körpers ist die folgende, die die entscheidende Bedeutung der konz. Schwefelsäure für die Entstehung berücksichtigt. Zunächst wird Schwefelsäure angelagert unter Bildung eines Carbeniumsalzes:

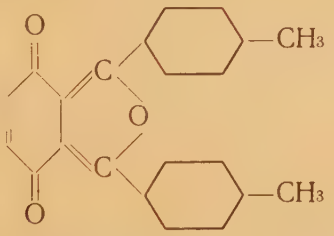


a)

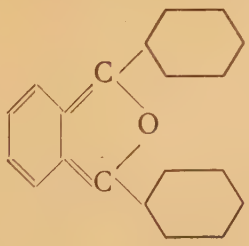
Nach der H_2O-Abspaltung verschiebt sich die Ladung und es entsteht das Oxoniumsalz b)



Die nunmehrige Wiederabspaltung von Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser liefert das Endprodukt.



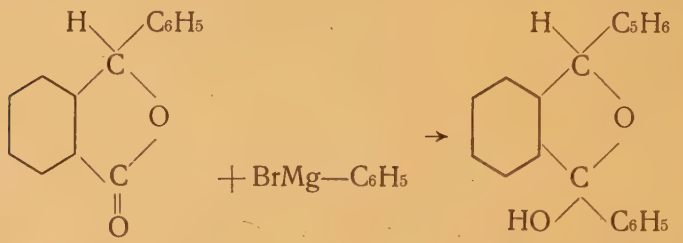
Der interessante Körper ist ein Derivat des schon in der Literatur in Form des 1,2-Diphenyl-iso-benzo-furans bekannten Isocumarons.



Man könnte ihn als 2,5-Di-p-tolyl-3,4-chino-furan bezeichnen. Ueber seine Eigenschaften siehe experimentellen Teil. Hervorzuheben ist die außerordentliche Beständigkeit gegen kochendes konzentriertes Alkali, was allerdings ein Merkmal des Furansystems ist. Auch mit methylalkoholischem Kali findet ein Uebergang zum 2,3-Ditoluyl-hydrochinon nicht statt, sondern es entstehen andere Produkte.

Literaturzusammenfassung über Isocumaron.

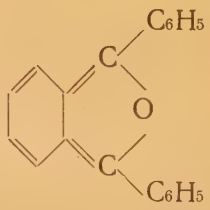
A. Guyot und J. Catel stellten Diphenyl-iso-benzo-furan dar auf folgendem Weg:



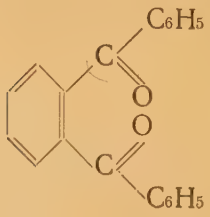
Monophthalylphthalid

Diphenyloxy$\alpha\alpha'$-benzo-$\beta\beta'$-dihydro$\alpha\alpha'$-furfuran

Dieser Körper verliert mit Leichtigkeit 1 Mol Wasser durch Trocknen im Trockenschrank, Kochen seiner Eisessiglösung, oder durch Zusatz einer Spur HCl zur alkoholischen Lösung und geht über in Diphenyl$\alpha\alpha'$-benzo$\beta\beta'$-furfuran, intensiv goldgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt F 125°, deren Lösung in Benzol schön gelbgrün fluoresziert.

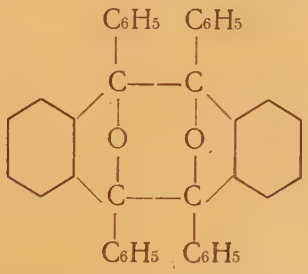


Diphenyl-iso-benzo-furfuran

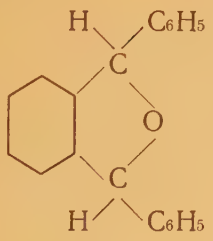


Auch bei der Einwirkung eines Luftstroms, rascher noch unter Mitwirkung von Sonnenlicht, scheidet die alkoholische oder benzolische Lösung unter Entfärbung Dibenzoylbenzol ab.

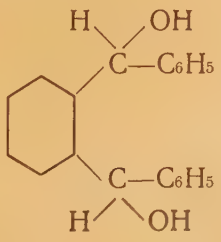
Läßt man Sonnenlicht allein bei Luftabschluß einwirken, so tritt ebenfalls Entfärbung unter Bildung eines Polymeren ein: schwach gelbliche Kriställchen, schwer löslich in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel, ohne bestimmten Schmelzpunkt, da beim Erhitzen teilweise Rückbildung von Diphenyl-benzofurfuran erfolgt. Es wird folgende Formel angegeben:



Mit Natriumamalgan erhält man Diphenyl$\alpha\alpha'$-benzo$\beta\beta'$-dihydro$\alpha\alpha'$-furfuran (F 96°):

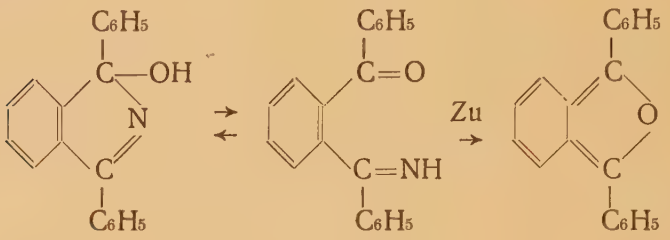


Aus Dibenzoylbenzol mit Natriumamalgan oder durch Reduktion von Diphenyloxy$\alpha\alpha'$-benzo$\beta\beta'$-dihydro$\alpha\alpha'$-furfuran entsteht o-Dibenzhydrylbenzol (F 128°),



welches durch Zugabe von wenig HCl zur Eisessiglösung 1 Mol H_2O abspaltet und abenfalls in Diphenyl$\alpha\alpha'$-benzo$\beta\beta'$-dihydro$\alpha\alpha'$-furfuran übergeht.

D. R. Boyd und D. E. Ladhams erhielten dasselbe Diphenyl-iso-benzfuran bei der Reduktion von 1 Oxy-1,3-diphenyl-iso-indol mit Zinkstaub.



wobei diese Darstellung wohl über o-Dibenzoyl-benzol verläuft, denn die Reduktion dieses Körpers führt zum selben Produkt.

C. r. d. l'Ac. des sciences 140, 1348—50; C 1905 (II) 138
Bull. Soc. Chim. Paris (3) 35, 1124—35; C 1907 (I) 478
Journ. Chem. Soc. London 1928, 2089—93; C 1928 (II) 1777.

2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan.

Eine genauere Untersuchung der Derivate des neu dargestellten Systems wurde an dem analogen 2,5-Diphenyl-2,4-chino-furan vorgenommen, weil Benzoin als Ausgangsmaterial wesentlich leichter zugänglich ist als p,p'-Dimethyl-benzoin und man auch vom Diphenylkörper aus den Anschluß voraussichtlich eher zu schon bekannten Körpern finden kann. Seine Darstellung erfolgt ganz analog der des 2,5-Di-p-tolyl-3,4-chino-furans aus 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon bezw. dessen Dibenzoat mit 80%iger Schwefelsäure. Er fällt in goldorangefarbigen Schuppen an; seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist ebenfalls tiefblauviolett und sehr charakteristisch. F 176°. Bemerkenswert ist, daß in einem Fall bei der Darstellung auf der letzten Stufe mit konz. Schwefelsäure zur Hauptsache nicht dieser wohldefinierte Körper entstand, sondern ein violetter, der sich nur in Benzol und Chloroform sehr leicht mit rein blauroter Farbe löst. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist gleich der vom 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan blauviolett. Kristalle lassen sich nicht erkennen. Auch ein scharfer Schmelzpunkt ist nicht vorhanden. Offenbar handelt es sich um ein hochkondensiertes Polymeres.

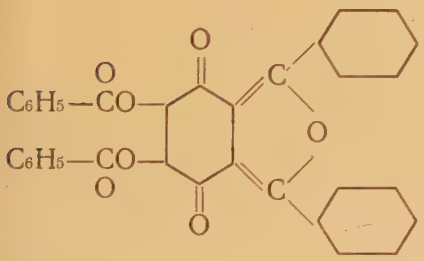
Derivate des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan.

1. Acylderivate.

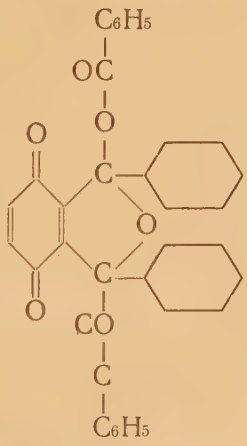
Zur Aufklärung des chemischen Verhaltens von 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan wurden zunächst sein Benzoyl- und Acetylderivat hergestellt und isoliert. Die Benzoylierung mit Benzoylchlorid und die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid verläuft durchaus nicht glatt und ohne Nebenreaktionen; diese führen zu harzigen Nebenprodukten und die Ausbeuten sind dementsprechend schlecht. In beiden Fällen kommt man zu analogen Produkten von rein weißer Farbe.

Wie ist die Konstitution dieser Produkte? Wir betrachten einmal das Benzoylderivat (F 203°), das Analoge gilt auch für das Acetylderivat.

Die Analyse ergibt die eindeutige Zusammensetzung $C_{34}H_{22}O_6$; das zeigt, daß 2 Benzoylreste eingegriffen haben, zugleich aber schließt es Formeln aus wie die folgenden, an die man auch hätte denken können, denn diese hätten die Zusammensetzung $C_{34}H_{22}O_7$:

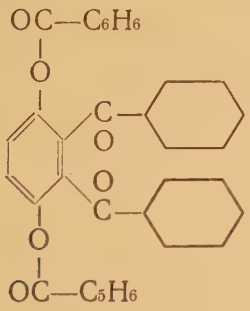


oder:

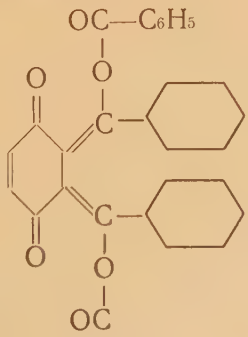


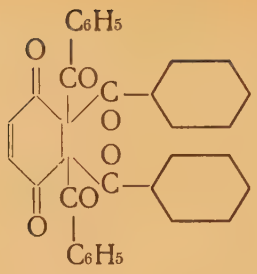
Isomere von der Formel $C_{34}H_{22}O_6$ sind dagegen:

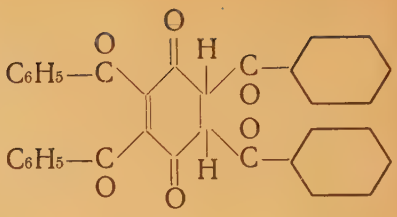
a)



b)



c) 

d) 

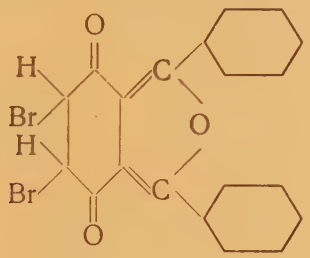
Der Körper nach a) jedoch ist bekannt und wurde auch im Verlauf dieser Arbeit als Zwischenprodukt dargestellt (Dischendorfer Mo 66, 201, 1935). Er hat den Schmelzpunkt F 276° und ist nicht identisch mit dem erhaltenen Produkt. Zwischen den Formulierungen b) c) d) ist auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht zu entscheiden. Allen Formeln ist gemeinsam, daß der Furanring aufgesprengt wurde (gegen Säurewirkung ist der Furanring allgemein nicht sehr beständig).

Hervorzuheben ist noch, daß mit konz. Schwefelsäure nicht Abspaltung der Acylgruppen und Rückbildung des Furankörpers erfolgt, dieser müßte sich durch seine blauviolette Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure sofort anzeigen. Die Lösung in Schwefelsäure ist vielmehr zuerst gelb und wird hellrot, beim Erwärmen verblaßt die Farbe wieder. Mit methylalkoholischem Kali erhält man schon in der Kälte, vollständig beim Erhitzen, eine tiefrote Lösung, aus der mit verdünnter Essigsäure ein gelbes kristallisiertes Produkt erhalten wird. Dieses löst sich nunmehr auch in wässrigem Alkali mit roter Farbe; die Lösung wird aber nach einigem Stehen farblos. Die Lösungsfarbe des entstandenen gelben Körpers in konz. Schwefelsäure ist hellrot und verblaßt beim Erwärmen. Offenbar erhält man mit kalter konz. Schwefelsäure und mit methylalkoholischem Kali das gleiche Produkt; jedenfalls kommt man nicht durch Acylabspaltung zum Chino-furansystem bezw. dem 2,3-Dibenzoylhydrochinon zurück, wie man hätte erwarten können.

2. Bromderivate.

Läßt man auf die Lösung von 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan im Tetrachlorkohlenstoff in der Hitze Brom einwirken, so erhält man in glatter Reaktion und nach geeigneter Reinigung ein kanariengelbes Produkt, bei dem, wie die Analyse zeigt, 2 Bromatome an den Ausgangskörper angelagert worden sind. Die Analysenwerte stimmen wie gesagt sehr gut auf die theoretischen

Werte eines Anlagerungsproduktes und nicht auf die eines Dibromsubstitutionsproduktes. Diese Unterscheidung läßt sich wohl treffen, obgleich die theoretischen Werte für die beiden Körper, die sich nur durch 2 Wasserstoffatome unterscheiden, für den C-Wert um nur 0,23% und für den H-Wert um 0,43% auseinanderliegen. Ganz genau wie beim Chinon selbst bei der Einwirkung von Brom in erster Stufe 2 Bromatome an die eine Doppelbindung des Rings angelagert werden, vollzieht sich auch hier die Einwirkung und es entsteht (I):



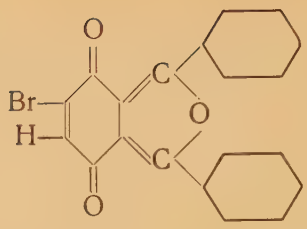
I

Die Neigung zur Anlagerung von 2 weiteren Bromatomen wie beim Chinon besteht hier verständlicherweise nicht.

Beweise für diese Konstitution liefern die Eigenschaften und das Verhalten des Körpers.

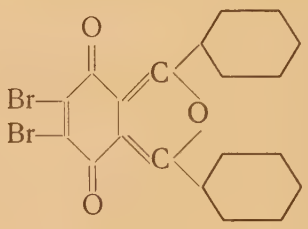
Durch die Anlagerung von Brom ist eine Doppelbindung des Chinonrings aufgerichtet und damit das ganze 1,4-konjugierte System unterbrochen worden, was sich nach außen hin in einer Farberhöhung bemerkbar machen muß; das ist ja tatsächlich der Fall und zwar trotz des Eintritts von Brom ins Molekül, was von sich aus eine Farbvertiefung bedingen würde.

Der gelbe Körper ist unbeständig und geht sehr leicht in einen roten Körper über. Dieser Übergang vollzieht sich oberflächlich schon beim Kochen mit wäßrigem Alkali, vollständig aber beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt. Unter Aufschäumen entweicht Bromwasserstoff, der als solcher nachgewiesen wurde; auch in der beim Kochen verwendeten Lauge läßt sich Bromion nachweisen. Die Lösung, in konz. Schwefelsäure gelinde erwärmt, entwickelt ebenfalls Bromwasserstoff. Es ist aus dem Additionsprodukt mit 2 Bromatomen durch Bromwasserstoffabgabe das Monobromsubstitutionsprodukt (II) des Chinofurans entstanden.



II

Bei ihm ist wiederum eine Doppelbindung entstanden und das ursprünglich im Chino-furan vorhandene System von Doppelbindungen wiederhergestellt; außerdem bedingt der Eintritt von Brom eine noch über die Farbe des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan selbst hinausgehende Farbvertiefuug: der Körper ist leuchtend rot. Das trockene Erhitzen des gelben Bromadditionskörpers über den Schmelzpunkt bildet einen guten Weg zur präparativen Darstellung dieses Körpers (II). Er wurde in reinem Zustand isoliert. Ein anderes Produkt entsteht bei der Einwirkung von Brom auf 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan in Alkohol. Die Analyse zeigt, daß es sich um ein Dibromsubstitutionsprodukt handelt. Seine Farbe ist demgemäß tiefrot. Man muß ihm folgende Formel (III) zuordnen:



III

Die Verbindung zu dem in Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Produkt und damit der Konstitutionsbeweis kommt durch die folgende Reaktion zustande: behandelt man den in Tetrachlorkohlenstoff hergestellten gelben Körper (I) in Alkohol mit weiterem Brom, so entsteht daraus ein Produnt, das mit dem zuletzt erwähnten roten Körper (III) identisch ist, wie der übereinstimmende Schmelzpunkt, sein übriges Verhalten und sein Aussehen zeigt. Umgekehrt bleibt der rote Körper (III) mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff behandelt unverändert.

Allein die Wahl des Mediums, in dem die Bromierung des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan vorgenommen wird, bedingt also unter sonst im wesentlichen gleichen Bedingungen die Entstehung

von 2 verschiedenen Produkten: in Tetrachlorkohlenstoff bleibt die Reaktion auf der ersten Stufe, der einfachen Addition von Brom an die Doppelbindung des Chinonrings, stehen; in Alkohol wird diese Stufe durchlaufen; es entsteht unter Bromwasserstoffabspaltung sofort das Monobromsubstitutionsprodukt (II), das durch abermalige Bromaddition und Bromwasserstoffabspaltung über ein nicht isoliertes weiteres Zwischenprodukt in das Dibromsubstitutionsprodukt (III) übergeht.

Die Reaktionen mit Brom sind ein Beweis für die Chinonnatur des ursprünglichen 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furans.

Weitere Reaktionen.

Das 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan geht noch eine Fülle von weiteren Reaktionen ein. So entstehen verschiedene Reduktionsprodukte je nach Reduktionsmittel (Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub und Eisessig, Natriumamalgam) und nach den Reaktionsbedingungen. Mit Hyposulfit und starker Lauge erhält man eine rote Küpe, die, an der Luft geschüttelt, alsbald einen gelben Niederschlag ausfallen läßt. Mit methylalkoholischem Kali tritt Reaktion ein, ebenso mit Dimethylsulfat und Hydrazinhydrat. All diese Umsetzungen wurden jedoch noch nicht untersucht.

II. Experimenteller Teil.

2,5-Di-p-tolyl-3,4-chino-furan.

Das trockene feingepulverte Ditoluat des 2,3-Ditoluyl-hydrochinons wird spatelweise im Reagensglas mit konz. Schwefelsäure verrieben und sofort die entstandene blaue Lösung in kaltes Wasser gegossen. Jede Erwärmung und jedes längere Behandeln in Schwefelsäure ist zu vermeiden, da sonst unbrauchbare, braune Produkte entstehen. Die Verharzung ist auch bei größeren Ansätzen nicht zu befürchten, wenn man mit noch warmer 80%iger Schwefelsäure behandelt, wie es im folgenden für die Darstellung von 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan beschrieben ist. Es scheiden sich ziegelrote feine Kriställchen ab, die mit Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkristallisiert werden. Man bekommt so das Produkt in leuchtend roten, langen, seidig glänzenden Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 192,5°. Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblauviolett. In verdünntem und konz. wässrigem Alkali tritt auch im Kochen keine Lösung und Veränderung ein. Auch mit

kaltem methylalkoholischem Kali findet keine Lösung statt. Beim Kochen wird die Lösung bräunlich und die Substanz selbst braunviolett. Mit Eisenchlorid tritt in wässrigem und alkoholischem Medium keine Farbreaktion auf. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, ziemlich leicht in Eisessig, Aether, Aceton, Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

4,327 mg Subst.:		12,475 mg CO_2	1,890 mg H_2O
$C_{22}H_{16}O_3$	Ber.	80,47% C	4,91% H
	Gef.	80,33% C	4,89% H

2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan.

Nach der Vorschrift von Dischendorfer (Mo 66, 201, 1935) wurde zunächst die rohe Mischung von lin. und ang. p-Benzotetraphenyl-difurfuran hergestellt. Die Mutterlaugen der ersten und zweiten Umkristallisation aus Benzol wurden eingedampft, in Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Alkohol versetzt. Es kristallisiert ein farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 235°—245° aus. Geht man von 100 g Benzoin aus, so erhält etwa 12 g davon.

In siedendem Eisessig wird dann mit dem doppelten Gewicht an Chromsäureanhydrid in bekannter Weise oxydiert und das Oxydationsprodukt nach Trocknung mit 80%iger Schwefelsäure verseift. Es werden etwa 5 g in der noch heißen Mischung von 100 ccm H_2SO_4 und 16 ccm H_2O verrührt und 5 Minuten stehen lassen. Die tiefblaue Lösung wird unter Rühren in 800 ccm H_2O eingegossen. Das orangefarbene Produkt, das bei dem Eingießen in Wasser ausfällt, wird dann mit kalter 2 normaler Natronlauge einige Zeit behandelt, von der entstandenen roten Lösung abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und mehrmals aus Alkohol, evt. mit Zusatz von wenig Tierkohle, umkristallisiert. Man erhält so goldorangefarbige Schüppchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Unter dem Mikroskop sieht man schräg abgeschnittene Stäbchen und Blättchen mit gerader Auslöschung. In den Löslichkeiten, im Verhalten gegen Alkali, konz. Schwefelsäure, Eisenchlorid, verhält sich der Körper wie sein vorher beschriebenes rotes Homologes mit 2 Methylgruppen. Die Ausbeute aus 100 g Benzoin beträgt 3,5 g.

3,866 mg Subst.:		11,305 mg CO_2,	1,470 mg H_2O
$C_{20}H_{12}O_3$	Ber.	79,98% C	4,03% H
	Gef.	79,75% C	4,26% H

Aus der roten alkalischen Lösung kann man nach Zugabe von Säure und Umkristallisieren des ausgefallenen Produkts aus Alkohol 2,5-Dibenzoylhydrochinon in Form goldgelber Rauten (F 203°) isolieren. Bei der quantitativen Trennung mittels wässriger Lauge für die beiden Körper gibt eine Bestimmung des gegenseitigen Mengenverhältnisses zugleich ein Bild über die Reinheit des verwendeten ang. p-Benzo-tetraphenyl-difurfuran, wenn man voraussetzt, daß im Verlauf der verschiedenen Operationen beide Isomere etwa gleich starken Verlusten ausgesetzt waren. So kommt man zum Reinheitsgrad von etwa 70%, 30% lin. Körper waren also als Verunreinigung zugegen.

Benzoylderivat des 2,5-Diphenyl-2,3-chino-furans.

Etwa 100 mg 1,2-Diphenyl-3,4-chino-furan werden in einer Mischung von Benzoylchlorid mit gleicher Menge Pyridin erwärmt. Die Lösung wird rotbraun. Nach einigem Stehen wird mit Alkohol versetzt und es fallen allmählich gut ausgebildete fast weiße Kristalle, die sich durch weitere Alkoholzugabe vermehren lassen. Die Reinigung geschieht durch Lösen in Benzol oder Eisessig und Zugabe von doppelter Menge Alkohol, wodurch die Substanz langsam wieder ausgefällt wird. In konz. Schwefelsäure ist die Lösung erst gelb und wird allmählich karminrot. Beim Erwärmen verblaßt die Farbe. In wässrigem Alkali tritt keine Lösung ein, dagegen entsteht eine tiefrote Lösung beim Kochen mit methylalkoholischem Kali. Unter dem Mikroskop sieht man kleine rechteckige und schräg abgeschnittene Stäbchen, die parallel zur kurzen Kante auslöschen. F 225,5°.

5,286 mg Subst.: 15,035 mg CO_2 2,000 H_2O

$C_{34}H_{22}O_6$ Ber. 77,55% C 4,21% H

Gef. 77,58% C 4,24% H

Acetylderivat des 2,5-Diphenyl-2,3-chino-furans.

Eine kleine Menge wird in Essigsäureanhydrid mit Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt, bis Verfärbung der roten Lösung nach gelbgrün eintritt. Dann wird portionsweise noch etwa 100 mg zugegeben und dabei auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der dunkelolivbraunen Lösung scheiden sich nach Zugabe etwa des gleichen Volumens Eisessig langsam fast weiße, schöne Kristallnadeln aus. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkristallisiert und man erhält weiße seidig glänzende lange Kristallnadeln mit gerader Auslöschung. Die Lösung in

konz. Schwefelsäure ist karminrot und wird nach Erwärmen schwach gelb. In wässrigem Alkali tritt keine Reaktion ein. Mit methylalkoholischem Kali entsteht beim Erwärmen eine rote Lösung, die sich nach längerem Stehen entfärbt. F 203°.

2,205 mg Subst.: 5,790 mg CO_2 0,940 mg H_2O

$C_{24}H_{18}O_6$ Ber. 71,63% C 4,51% H

Gef. 71,61% C 4,77% H

Bromderivate des 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furans.

Dibromadditionsprodukt.

Die konzentrierte Lösung von 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan in Tetrachlorkohlenstoff wird mit Brom im Ueberschuß über die theoretische Menge kurz aufgekocht und in einer Schale auf dem Wasserbad eindunsten lassen. Erst aus der sehr eingeengten Lösung scheiden sich derbe, honiggelbe Kristalle des Reduktionsproduktes aus. Das Umkristallisieren erfolgt aus nicht zu wenig Eisessig, wobei zu beachten ist, daß der Eisessig nur erhitzt werden, nicht aber zum Sieden kommen soll, es tritt sonst unter Rotfärbung der Lösung Zersetzung ein. Hat man zuviel Eisessig zum Lösen verwendet, so kann man mit Wasser die sehr kristallisationsfreudige Substanz in der Hitze ausspritzen. Die heiße Lösung kühlt man zur Vermeidung von Zersetzung möglichst rasch ab. Zur Abwechslung kann aus Ligroin umkristallisiert werden. Die reine Substanz bildet helle, kanariengelbe Nadeln, löst sich schwer in Aether, sehr schwer in Alkohol, sehr leicht in Benzol (kann aus diesem Lösungsmittel aber mit Alkohol zur Abscheidung gebracht werden), in Pyridin sehr leicht unter Rotfärbung, sehr leicht auch in Tetrachlorkohlenstoff. Bringt man die Substanz bei 150° in den Schmelzpunktsapparat und erhitzt rasch, so schmilzt sie unter vorheriger Rotfärbung bei 157° und gleichzeitig setzt unter Aufschäumen Bromwasserstoffentwicklung ein. Längeres Erwärmen im Vaccuum wird nicht vertragen. Die Trocknung der Analysensubstanz geschieht daher bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Blaugel und dauert mehrere Tage. In kalter konz. Schwefelsäure tritt allmähliche Braunfärbung ein. Bei vorsichtigem Erwärmen wird die Färbung fast schwarz, dann blaurot und es tritt Entwicklung von Bromwasserstoff und schließlich von Schwefeldioxyd auf. Mit wässriger Natronlauge färben sich beim Kochen die Kristalle äußerlich rot. Mit methylalkoholischem Kali tritt teilweise Lösung unter Braunfärbung auf. Die Kristalle

sind unter dem Mikroskop längliche, schräg begrenzte Blättchen und zeigen gerade Auslöschuug.

4,933 mg Subst.: 9,455 mg CO_2 1,140 mg H_2O
$C_{20}H_{12}O_3Br_2$ (460,128) Ber. 52,20% C 2,63% H
Gef. 52,27% C 5,59% H

Monobromsubstitutionsprodukt.

Einige Spatel voll Dipromadditionsprodukt werden im Reagensglas im Schwefelsäurebad von 165° erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das rotbraune Produkt wird mit Tetrachlorkohlenstoff gelöst und im Schälchen auf dem Wasserbad eingedampft. Die Kristalle werden gereinigt durch Auflösen in wenig Eisessig, Zugabe von der 3fachen Menge heißem Alkohol und von einigen Tropfen Wasser, sodaß eine Trübung eben in der Hitze bestehen bleibt. Auch durch Umkristallisieren aus Ligroin erhält man prächtige rote Kristalle, die in Benzol sehr leicht, in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Schmelzpunkt 168°. Mit konz. Schwefelsäure tritt sofort eine tiefblaurote Lösung auf. Mit heißem wässrigem Alkali findet keine Reaktion statt, dagegen bildet sich mit methylalkoholischem Kali eine gelbe Lösung. Die stäbchen- und nadelförmigen Kristalle, oft zu Büscheln vereinigt, zeigen gerade Auslöschung.

5,035 mg Subst.: 11,660 mg CO_2 1,320 mg H_2O
$C_{20}H_{11}O_3Br$ (379,204) Ber. 63,34% C 2,92% H
Gef. 63,16% C 2,92% H

Dibromsubstiutionsprodukt.

In Alkohol werden abwechslungsweise kleine Portionen von 2,5-Diphenyl-3,4-chino-furan und Brom zugegeben und jedesmal bis zur Auflösung gekocht. Nach einiger Zeit entsteht das Dibromprodukt, das schon in der Hitze in langen, roten Nadeln ausfällt; nach mehrtägigem Stehen ist noch eine weitere Menge davon ausgeschieden. Nach dem Auskochen mit Alkohol wird in wenig Benzol gelöst, von geringen Mengen gelber Substanz abfiltriert und noch heiß die gleiche bis doppelte Menge Alkohol zugefügt. Es entstehen feine Nädelchen, die beim Abnutschen eng verfilzen und von braunroter Farbe sind. Kristallisier man aus Tetrachlorkohlenstoff um, so erhält man große, leuchtend rote Kristallnadeln. Unter dem Mikroskop sieht man Stäbchen-

formen; sie zeigen gerade Auslöschung. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich schwer in Aether, schwer in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 229°, unter vorherigem Sintern und Dunkelviolettfärbung. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist sofort tiefblau; bei vorsichtigem Erwärmen ist keine Bromwassenstoffentwicklung wahrzunehmen. Mit wässrigem Alkali tritt auch heiß keine Veränderung auf, mit methylalkoholischem Kali findet beim Kochen teilweise Lösung unter Gelbfärbung von Lösung und ungelösten Kristallen statt. Die tiefblaurote Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure scheint ganz allgemein typisch zu sein für das ungestört vorliegende Chinofuransystem.

Die Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab völlig falsche Werte; dagegen lieferte die Molekulargewichtsbestimmung nach Rieche in Benzol den Wert 488 (Theorie 458).

4,810 mg Subst.: 9,235 mg CO_2 0,970 mg H_2O
0,004 mg Rest

$C_{20}H_{10}O_3Br_2$ (458,112) Ber. 52,43% C 2,20% H
Gef. 52,36% C 2,25% H

Molgew. Ber. 458
Gef. 488

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1914 wurde ich, Ernst Singer, als Sohn des Ingenieurs Adolf Singer und seiner Gattin Karoline, geb. Steinmetz, zu Nürnberg, geboren. Dort besuchte ich nach 4 Klassen Volksschule das Reform-Realgymnasium, wo ich am 6. April 1933 die Reifeprüfung bestand. Ab Sommersemester 1933 widmete ich mich in Erlangen, kurz auch in München, dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, und legt in den Jahren 1936 und 1938 die beiden chemischen Verbandsexamina ab. Seit April 1939 hatte ich die Stelle eines Vorlesungsassistenten bei meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Pummerer in Erlangen inne.